

Х. А. Асадов, Г. Г. Микаилов^а, С. Н. Гусейнова^а,
Р. Н. Бурангулова, Р. Ж. Валиуллина, А. М. Магеррамов^а,
Ф. И. Гусейнов

α -ТИОЦИАНАТОКАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

2.* КОНДЕНСАЦИЯ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО α -ТИОЦИАНАТО- α -ФЕНИЛАЦЕТАЛЬДЕГИДА С P-СОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Впервые изучены реакции фосфорилированного α -фенил- α -тиоцианатоацетальдегида с трифенилфосфином, диметилфенилфосфином и диэтилфосфористой кислотой, результатом которых является синтез бисфосфорилированных 4,5-тиазолидинов.

Ключевые слова: диметилфенилфосфин, диэтилфосфористая кислота, тиазолидин-4,5-бисфосфонат, трифенилфосфин, фосфорилированные α -тиоцианатоальдегиды.

Свойства производных алкил- и арилтиоцианатов исследованы достаточно хорошо, что связано с наличием в этом ряду соединений, обладающих высокой инсектицидной активностью [2]. Методы синтеза различных производных тиоцианатов основаны, как правило, на взаимодействии соответствующих галогенидов, сульфатов или сульфонов с тиоцианатами аммония или щелочных металлов [3–5]. Фосфорилированные α -тиоцианатоальдегиды, о синтезе которых мы сообщали ранее [1], обладают большими препаративными возможностями. Эти соединения являются реагентами для получения широкого круга линейных и циклических N-, P-, O-, S-содержащих соединений, которые могут включать и другие гетероатомы. Благодаря этому, а также широким возможностям практического применения, α -тиоцианатоацетальдегиды вызывают повышенный интерес.

Направление реакций органических тиоцианатов с производными P(III) в существенной степени определяется природой фосфорного реагента. Взаимодействие может протекать как по гетеро-, так и по гомолитическим путям. При этом тиоцианаты могут вступать как в реакции замещения (что определяется псевдогалогенными свойствами цианогруппы), так и в реакции присоединения или циклоприсоединения (что обусловлено наличием поляризованной тройной связи) [6].

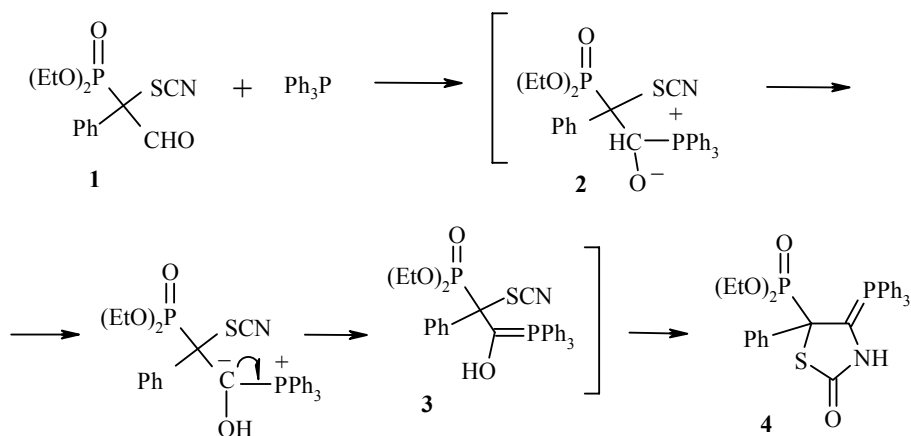
Аддукты, образующиеся в результате присоединения фосфинов к несопряженным карбонильным соединениям, малоустойчивы из-за отсутствия возможности делокализации отрицательного заряда, поэтому подобные

* Сообщение 1 см. [1].

реакции присоединения, которые теоретически могут протекать как по атому кислорода, так и по атому углерода карбонильной группы, обратимы, причем равновесие сильно смещено в сторону исходных соединений. Однако образование стабильных соединений возможно при условии дальнейшей реакции промежуточного бетаина со второй молекулой карбонильного соединения или какой-нибудь сопряженной группой.

Мы установили, что реакция тиоцианатоацетальдегида **1** с трифенилфосфином протекает за 18–25 ч при кипячении в инертном растворителе (бензол, толуол) с образованием интермедиатов **2** и **3**. Дальнейшая циклизация соединения **3** происходит с участием сильно поляризованной связи C≡N группы SCN. Применение ксилола в качестве растворителя приводит к осмолению реакционной смеси.

Применением комплекса физико-химических и спектральных исследований было показано, что осуществляется гетероциклизация с образованием гетероциклического соединения **4**.



В ИК спектре полученного гетероцикла **4** имеется широкая полоса поглощения между 1177–1203, которая относится к валентным колебаниям связи C=P, отсутствуют полоса валентных колебаний при 2120–2160, характеризующая группу SCN, и полоса группы OH при 3100–3500 см^{-1} . ИК спектр также характеризуется колебаниями группы C=O при 1722 и вторичной аминогруппы при 2910 см^{-1} . Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6) содержит набор сигналов при 1.00 (CH_3), 4.00 (OCH_2), мультиплет при 7.30–7.80 м. д. (Ph , $^3J_{\text{PH}} = 10$ Гц) и уширенный синглет при 11.00 м. д. (NH) с интегральными интенсивностями 6:4:20:1.

Все эти данные, а также наличие в спектре ЯМР ^{31}P гетероцикла **4** двух резонансных сигналов в области 23.7 и 27.1 м. д. подтверждают протекание реакции с формированием гетероциклической структуры **4**.

Аналогичным образом с образованием диметилфенилпроизводного **5** протекает реакция **1** с диметилфенилфосфином.

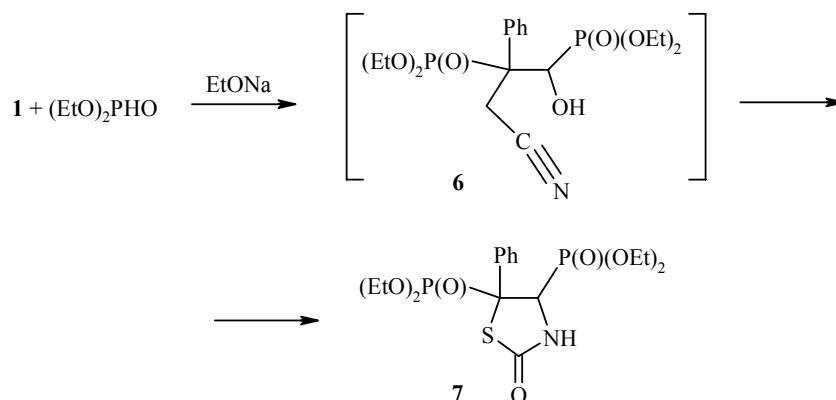
Легкость протекания реакции альдегида **1** с трифенилфосфином

натолкнула нас на идею исследовать поведение его диэтилацетала по отношению к Ph_3P . Проведенные исследования показали, что слабо нуклеофильный трифенилфосфин индифферентен к этому ацеталу даже при длительном кипячении.

Попытка использования эфира BF_3 с целью осуществления реакции в направлении образования тетрафторбората S-(трифенил)квазифосфония также не увенчалась успехом, несмотря на то, что координация трехфтористого бора по группе $-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ может поляризовать ее и делать возможной атаку трифенилфосфина на атом серы, т. е. BF_3 может осуществить электрофильное содействие нуклеофильному замещению. Видимо, это обусловлено стерическими факторами как самого атома серы, так и трех объемистых заместителей у центрального атома углерода.

В литературе отсутствуют данные об исследованиях реакций тиоцианатокарбонильных соединений с диэтилфосфористой кислотой. В связи с этим представляло интерес ввести тиоцианат **1** во взаимодействия с эфирами кислот трехвалентного фосфора, поскольку известно, что алкилтиоцианаты реагируют с алкилфосфитами по реакции Арбузова с образованием тиолфосфатов [5, 7].

В результате реакции альдегида **1** с диэтилфосфористой кислотой в присутствии этилата натрия в качестве катализатора с высоким выходом (70%) удается выделить O,O-диэтил(2-оксо-5-фенил-4Н-1,3-тиазолидин-4,5)бисфосфонат (**7**).



Вероятно, на первой стадии реакции происходит присоединение диэтилфосфористой кислоты по карбонильной группе соединения **1** с образованием промежуточного аддукта **6**, внутримолекулярная циклизация которого ведет к формированию тиазолидинового цикла **7**, состав и строение которого подтверждены данными элементного анализа и спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и ^{31}P .

Спектр ЯМР ^1H гетероцикла **7**, кроме характерных сигналов этоксильных и фенильного фрагментов, характеризуется резонансными сигналами метинового протона в виде дублета дублетов в области 5.20 с $^3J_{\text{PH}} = 12.5$ и $^3J_{\text{PH}} = 20$ Гц и уширенным сигналом протона группы NH при 9.8 м. д. В спектре ЯМР ^{31}P проявляются два сигнала ядер фосфора при 16.18 (уш. с) и 23.52 м. д. (д).

В ИК спектре соединения **7** имеются полосы валентных колебаний

следующих функциональных групп: 1017 (P–O–P), 1097 (P–O–P), 1261 (P=O), 1745 (C=O), 2962 cm^{-1} (NH). Причиной смещения полосы P=O (с 1280–1290 до 1261) и NH (с 3200–3300 до 2962 cm^{-1}) предположительно является возможное образование водородной связи между группами P=O и NH вследствие ориентации фосфорильной группы по отношению к плоскости гетероцикла.

Как видно из приведенных выше схем, в основе изученных реакций фосфорилированного тиоцианатоацетальдегида **1** с P-содержащими нуклеофильными реагентами, приводящих к гетероциклическим соединениям, лежит общий принцип – присоединение нуклеофила по карбонильной группе и последующая внутримолекулярная гетероциклизация с участием группы SCN.

Таким образом, в результате проведенных исследований впервые изучены реакции фосфорилированного α -фенил- α -тиоцианатоацетальдегида с трифенилфосфином, диметилфенилфосфином и диэтилфосфористой кислотой, на основе которых разработано перспективное направление фосфорорганического синтеза – получение новых бисфосфорилированных гетероциклов, содержащих необычную комбинацию заместителей и имеющих перспективы использования в качестве новых типов лигандов для металлокомплексного синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры суспензий образцов в вазелиновом масле или таблетках KBr получены на спектрометре UR-20, спектры ЯМР ^1H – на спектрометре Tesla BW-567 (200 МГц, ГМДС), спектры ЯМР ^{31}P – на спектрометре Bruker MSL-400 (162 МГц, 85% H_3PO_4).

О,О-Диэтил(2-оксо-5-фенил-4-трифенилфосфинотиазолидин-5)фосфонат (4). Смесь 3.13 г (0.01 моль) альдегида **1** и 2.62 г (0.01 моль) трифенилфосфина кипятят в толуоле 18 ч. Растворитель удаляют в вакууме, выпавшие кристаллы гетероцикла **4** отфильтровывают, промывают эфиром, сушат. Выход 4.0 г (70%). Т. пл. 157–158 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1177–1203 (C=P), 1280 (P=O), 1722 (C=O), 2910 (NH). Спектр ЯМР ^1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.00 (6H, м, 2 CH_3); 4.00 (4H, м, 2OCH $_2$); 7.30–7.80 (20H, м, 4 C_6H_5); 11.00 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 23.7, 27.1. Найдено, %: N 2.48; P 10.69; S 5.63. $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{NO}_4\text{P}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 2.43; P 10.78; S 5.57.

О,О-Диэтил(2-оксо-4-диметилфенилфосфино-5-фенилтиазолидин-5)фосфонат (5) получают аналогично с выходом 72%. Т. пл. >330 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1170–1195 (C=P), 1289 (P=O), 1710 (C=O), 2981 (NH). Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.05 (6H, м, 2 CH_3); 1.4 (6H, д, $^3J_{\text{PH}} = 26$, 2 CH_3); 4.00 (4H, м, 2OCH $_2$); 7.3–7.5 (5H, м, C_6H_5); 8.2 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 23.42, 29.84. Найдено, %: N 3.14; P 13.81; S 7.15. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_4\text{P}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 3.1; P 13.75; S 7.1.

О,О-Диэтил(2-оксо-5-фенил-4Н-тиазолидин-4,5)бисфосфонат (7). К смеси 3.13 г (0.01 моль) альдегида **1**, 0.3 г (0.01 моль) EtONa и 30 мл абсолютного эфира при перемешивании и комнатной температуре добавляют раствор 1.38 г (0.01 моль) диэтилфосфита в 10 мл эфира. Перемешивание продолжают 2 ч при

комнатной температуре и 1 ч при температуре кипения эфира. Затем к реак-

1710

ционной смеси добавляют 10 мл воды, эфирный слой отделяют, а водный слой трижды экстрагируют эфиром. Объединенные эфирные вытяжки сушат $MgSO_4$. После удаления растворителя бисфосфонат **8** выделяют в виде масла. Выход 3.16 г (70%). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1017 (P–O–C), 1097 (P–O–C), 1261 (P=O), 1745 (C=O), 2962 (NH). Спектр ЯМР 1H (ацетон- d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.00 (12H, м, 4CH₃); 4.10 (8H, м, 4OCH₂); 5.20 (1H, д, д, $^3J_{PH} = 12.5$, $^3J_{PH} = 20$, CH); 7.10–7.50 (5H, м, C₆H₅); 9.8 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: 16.18, 23.52. Найдено, %: N 3.14; P 13.55; S 7.07. C₁₇H₂₇NO₇P₂S. Вычислено, %: N 3.10; P 13.75; S 7.10.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00316-а) и гранта Президента РФ (МК-4043.2007.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф. И. Гусейнов, Х. А. Асадов, Р. Н. Бурангулова, *ЖОрХ*, **38**, 1267 (2002).
2. R. Lakhan, R. L. Singh, *J. Agric. Food. Chem.*, **39**, 580 (1991).
3. H. Bochme, F. Martin, J. Strahl, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, **313**, 10 (1980).
4. W. Reid, H. Deitschmann, *Liebigs Ann. Chem.*, **6**, 1003 (1981).
5. Ж. М. Иванова, Т. В. Ким, И. Е. Болдескул, Ю. Г. Гололобов, *ЖОХ*, **49**, 1464 (1979).
6. *Общая органическая химия*, пер. с англ. под ред. Н. К. Кочеткова, Э. Е. Нифантьева, Химия, Москва, 1983, т. 5, 720 с.
7. Р. М. Камалов, Г. М. Макаров, И. А. Литвинов, О. Н. Катаева, М. А. Пудовик, Р. А. Черкасов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 451 (1991).

Казанский государственный технологический
университет, Казань 420015, Россия
e-mail: esedoglu@mail.ru

Поступило 06.11.2007

^аБакинский государственный университет,
Баку AZ-1148, Азербайджан
e-mail: mikail 05@mail.ru